

② 公開特許公報 (A)

昭55—3384

⑤ Int. Cl.³
C 04 B 37/00
35/56
39/12

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
6953—4G
7412—4G
6953—4G

③ 公開 昭和55年(1980)1月11日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ シリコン変性された炭化シリコン要素を接着する方法およびその製品

⑥ 特 願 昭54—60605

⑦ 出 願 昭54(1979)5月18日

優先権主張 ⑧ 1978年6月9日 ⑨ 米国(US)
⑩ 914070

⑪ 発 明 者 ブレッドフォード・エー・オルソン

⑫ 出 願 人 ノートン・カンパニー
アメリカ合衆国マサチューセツ
ツ01524 レスター・バックスト
ン・ストリート51
⑬ 代理人 弁理士 青木朗 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

シリコン変性された炭化シリコン要素を接
着する方法およびその製品

2. 特許請求の範囲

(1) 予じめ高密度化された2個以上の炭化シリ
コン要素を永久的に接着するための、下記工程：
前記高密度化炭化シリコン要素を、その間に隙
間が形成されるように互に極めて近接に配置し、
前記隙間に接合部を形成するように炭化シリ
コン粉末と炭素又は、炭素化可能な有機材料とを配
置し、かつ、
前記隙間内の炭化シリコン粉末と炭素又は炭素
化可能な有機材料とを、熔融シリコンをもって、
非酸化雰囲気中において、前記熔融シリコンと前
記炭素との間で十分な量の炭化シリコンを形成す
るのに十分な高温で、含浸する、
を含む、炭化シリコン要素の永久的接着方法。

(2) 前記隙間内に、前記炭化シリコン粉末を、
細長い成形片の形状で配置し、前記成形片を乾燥

し、前記炭素を、炭素化可能な有機材料の状態に
おいて前記炭化シリコン接合部中に導入し、前記
シリコンを1700ないし2300℃の温度にお
いて接合部に含浸し、かつ、前記高密度化炭化シ
リコンが、シリコン変性された炭化シリコンであ
る特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 前記成形片中の炭化シリコンが、約0.1な
いし8ミクロンの粒子サイズを有する、約50重
量%の炭化シリコンと、約30ないし170ミク
ロンの粒子サイズを有する、約50重量%の炭化
シリコンとの混合物であり、前記炭化可能な有機
材料が含浸により未反応接合部に導入される、特
許請求の範囲第2項記載の方法。

(4) シリコン変性された炭化シリコンよりなる
接合部によって一体に接着されたシリコン変性さ
れた炭化シリコンよりなる2個以上の要素よりな
り、前記要素および接合部の気孔度が5%以下で
ある、高密度化シリコン変性炭化シリコン製品。

(5) 前記要素および接合部形成に用いられた炭
化シリコンが約50重量%の、約0.1ないし8ミ

クロンの粒子サイズを有する炭化シリコン粉末と、約50重量%の、約30ないし170ミクロンの粒子サイズを有する炭化シリコン粉末との二成分混合物により作られている、特許請求の範囲第4項記載の高密度化シリコン変性炭化シリコン製品。

(6) 前配接合部の強力が、少くとも前記要素の強力にほぼ等しい、特許請求の範囲第5項記載の高密度化シリコン変性炭化シリコン製品。

3. 発明の詳細な説明

本発明の背景

本発明の分野

本発明は、2以上の部材を一体に接着することによって耐火性物品を形成する方法およびその製品に関するものである。更に具体的に述べるならば、本発明は、高密度シリコン変性炭化シリコン部材をシリコン変性炭化シリコン接合層によって接着する方法およびその製品に関するものである。

先行技術

下記の特許は本出願の優先権主張日のときに出人によって知られていた最も適切な先行技術の

代表的なものである。

米国特許番号	特許日	出人
2319323	1943年 5月18日	A.H. Heyroth(I)
2431326	1947年11月25日	A.H. Heyroth(II)
2938807	1960年 5月31日	J.C. Andersen
2964823	1960年12月20日	J.I. Fredriksson
3079273	1963年 2月26日	J.R. Johnson
4070197	1978年 1月24日	S.H. Coes

本発明の主目的は、予じめ高密度化された炭化シリコン部材又は要素を1体に永久接着して、複雑な形状の仕上がり製品、例えば熱交換器など、を形成することにある。以下に用いられる用語「シリコン変性された炭化シリコン」とは、等量のシリコンを含有する炭化シリコンを意味し、それはこのシリコン含有炭化シリコン母体又は部材がどのようにして製造されたかを問わない。

高密度のシリコン含有物品は前記米国特許第2431326号(Heyroth(II))による教示のようによって製造することができる。つまり、先づ炭素粉末と接着剤との混合物を成形して多孔性炭素

成形物が形成される。次にこの炭素基材を、シリコンの融点より十分高い温度において単体シリコンに供する。シリコンは炭素基材にしみ込みその場で炭化シリコンを形成する。このシリコンの炭素成形物中への導入は、炭素成形物を溶融シリコンに接触させることによって行われてもよいし、或いは炭素成形物をシリコンの蒸気に曝露することによって行われてもよい。得られる生成物は炭化シリコン、シリコン、および極めて少い割合(パーセント)の気孔とから作られた、高密度化された構造体である。炭化シリコンとシリコンとの相対的量は或る限度内でコントロールされ得る。

米国特許第2938807(Andersen)は、高密度化シリコン変性炭化シリコンの他の形成方法を開示している。ここでは、粒状炭化シリコンが、黒鉛又は無定形炭素などのような炭素質材料と、および、炭素ドナーと同様に、仮りの接着剤として機能するような、有機ポリマーなどのような炭素化可能な材料と混合される。次に、この混合物を所望の形状に成形し、固定のために加熱し、

そして前記仮りの接着剤を分解する。得られた多孔性炭化シリコン-炭素母体を、シリコンの存在下に焼成し炭素の大部分を炭化シリコンに変成する。得られた生成物は、極めて高密度で少くとも3.0 g/ccの密度を有し、かつ約5重量%より低い遊離シリコンの含有率を有している。更に別の、高密度に緻密化された炭化シリコンの形成方法は、米国特許第2964823号(Fredriksson)に従って作られた多孔性再結晶炭化シリコン製品の含浸工程を含むものである。粗炭化シリコン成形物を、細片成形により形成し、この成形物を、焼成して炭化シリコンを再結晶する。米国特許第2964823号の教示は、種々の多孔度を有する製品を作るのに用いることができる。この焼成炭化シリコン成形物を次にシリコンに曝露し、含浸を行うこともできる。

前述の諸方法は好適な材料を提供するけれども、これらの方法に固有の、物品形状の複雑度に関する制限が、米国特許第2964823(Fredriksson)の方法においてさえも、解消し難い問題として存

在する。

米国特許第2319323号(Heyroth(I))は、複雑な形状物を形成するのに使用することのできる、数個の炭化シリコンを1体に接合する方法を記載している。米国特許第2431326号(Heyroth(II))と本質的には同様にして、炭素基材からシリコン変性により形成された炭化シリコン部材を1体に結合する。このために、先づ炭素を、小麦粉炭素、木炭、およびカゼインにかわなどのペーストの形で、2個以上の部材の間に配置し、その場所でペーストを加熱して炭素基材を形成し、そしてこの炭素基材を少くとも1800℃の温度でシリコンに曝露する。するとシリコンで、炭素基材が含浸され、炭化シリコンとシリコンとの結合が形成する。

炭化シリコン要素を接合する他の方法は、米国特許第4070197号(Coos)の方法である。ガス透過性中空炭化シリコン物品を、細片成形により、又は、そうでなければ、まず粗炭化シリコン部材又は要素を形成し、これらを他の付加的炭

化シリコン細片で一体に接合することによって形成する。この接合された要素を、次に、周知の方法で焼成して、要素自体内および要素間の接合部内の炭化シリコンを再結晶する。この一体化された物品を次にシリコン雰囲気中に供し、シリコンをこの構造体(接合部も含めて)に十分に沈着させ、この構造体を不透過性にする。

米国特許第3079273号(Johnson)は、第1義的にはシリコン変性された炭化シリコン物品自身の製造に関するものである。しかし、この特許は黒鉛部材、又は炭素と、フィルム形成性ポリマーと、炭化シリコン粉末との混合物から形成された部材を合体接合することも教示している。この接着混合物は、黒鉛およびシリコン変性物と接触したとき、極めて有効に黒鉛に結合する。このシリコン変性工程は、接着混合物自身内の、および黒鉛母体と、接着混合物との界面における黒鉛内において、炭化シリコンを生成させる。そして、それは炭化シリコン結晶の交差生長(inter-growth)と良好な結合を生ずる。米国特許第

3079273号(Johnson)はまた、開示された炭素-ポリマー-炭化シリコン混合物を用いる粗部材を形成し、これらの部材を、同じ炭素-ポリマー-炭化シリコン混合物の薄い層で一体に接着し、この組合された複合構造体をシリコン変性することも教示している。

本発明の要約

予じめ高密度化されたシリコン変性炭化シリコン部材又は要素は、少くとも主炭化シリコン母体と同様の強度を有する接合部を形成する耐火性接着剤により接着されて複雑な物品を形成する。

この耐火性接着剤は微細な炭化シリコンと炭素それ自体、又は、炭素化可能な材料から作られる。この場合、ここで用いられる用語「炭素」とは、特に規定されない限り炭素それ自体又は炭素化可能な材料の両者を含むものである。この接着剤は、2つの炭化シリコン要素の間に形成された隙間に配置され、少くともシリコン金属を溶解するのに十分高い温度、例えば1700ないし2300℃、においてシリコン変性され、それにより炭化シリ

コン-炭素接着剤を含浸し、ここでシリコンが十分な量の炭素と反応して炭化シリコンを形成する。この方法は、Wenger氏等の米国特許第4019913号に詳しく述べられており、ここにその全体を参考文献としてあげておく。

耐火性接着剤はペーストの形状のものであってもよく、この場合シリコン変性炭化シリコン部材により形成された隙間の空間に塗布、又は、注入される。また、接着剤は前記参考文献としてあげられた米国特許第2964823号(Fredriksson)により教示されたタイプの成形細片の形状であってもよい。両者の場合、若し、成形細片が用いられたときは配置された接着剤は乾燥され、或は、接着剤は乾燥され、かつ、仮りの結合剤および/又は炭素化可能な有機材料をキュアするために低温で熱処理される。

好ましい実施態様に関する下記の記述は特にシリコン変性された炭化シリコン要素を一体に接着することに指向されているけれども本発明方法は、焼結された、或は、反応結合された炭化シ

リコンから作られた部材に結合するにも同様に応用できるということを理解すべきである。

好ましい実施態様の説明

炭化シリコンを主体とする耐火性結着剤の粒子又は粗粒のサイズは、結着されるべき高密度化された炭化シリコン部材中の炭化シリコンの粒子又は粗粒のサイズとほぼ等しいことが好ましい。最良の強さを得るためには、接着剤（および結着されるべき部材）が、約0.1ないし8ミクロンの粒子サイズを有する約50重量%の炭化シリコンと、約30ないし170ミクロンの粒子サイズを有する約50重量%の炭化シリコンとから作られていることが望ましい。しかし、或る場合には例えば約10-20ミクロンのオーダーの炭化シリコンの比較的細かい粗粒子部分を接着剤に用いることが有益である。この粗粒子部分の粒子サイズは、若し、接着剤が成形細片の形で用いられる場合には、より望ましいものである。

最良の強度と、不透過性が要求される場合には、結合されるべき部材と、最終接着剤の両者は、出

来るだけ小さな気孔を有していなければならない。気孔度は最大約5%であることが好ましく、かつこの気孔度において仕上げ製品とおよび、この製品を形成するために組合わされた部材の間の接合部との両方において、極めて高い強力と不透過性とを有する製品が製造される。

実施例

寸法1インチ×2インチ×3/8インチ(2.54 cm×5.08 cm×0.95 cm)の高密度化されたシリコン変性炭化シリコン部材を下記の方法により製造した。

炭化シリコンの二成分混合物を100メッシュの炭化シリコン48重量%と、3ミクロンの炭化シリコン52重量%から調製した。この二種のサイズの炭化シリコン粉末を12.5重量%の水と、0.05重量%の硫酸ソーダと混合した。この混合物を、ジャーミルで12時間混練圧延し、米国特許第2964823号(Fredriksson)に記載されているタイプの成形細片を形成した。

この細片を寸法6インチ×6インチ×3/8イン

チ(15.24 cm×15.24 cm×0.95 cm)の凹部を有する多孔性プラスチック成型型に入れて成形した。この成形片を室温で1夜間風乾し、次に不活性雰囲気中で1970℃で焼成し、この成形片を軽く焼結した。この初期焼成の後、寸法1インチ×2インチ×3/8インチ(2.54 cm×5.08 cm×0.95 cm)の成形片を採取し、これをフルフリルアルコール樹脂溶液(Fapreg, Quaker Oats社製)で含浸した。この含浸物から溶剤を除去し、これを90℃で24時間、150℃で6時間、かつ250℃で2時間加熱して重合させた。次にこの成形片を焼結炉ですべて真空雰囲気中で溶融シリコン金属と接触させながら焼成した。このとき溶融シリコン金属は、得られた炭素含有成形片に浸入し、炭素と反応し、炭化シリコンを形成した。約10%の残留ポイド(微細孔)はシリコン金属で充填され、製品は3.12 g/cmの密度を有していた。

この高密度化されたシリコン変性炭化シリコン成形片を、ダイヤモンド鋸で半分に切断した。得

られた二成形片を、それらの切断面が互に対向するように、かつ0.04インチ(0.01 cm)の間隔を置いて黒鉛板上に配置した。これらの成形片はその場所に、二成形片の周囲にみかれたマスキングテープで保持された。このテープはまた、二成形片により形成された隙間の両端において接着剤のせき止め材又は保持材として機能した。結着剤又は接着剤は、44.72グラムの3ミクロンの炭化シリコンと、42.8グラムの220Fの炭化シリコンと、15グラムの1%硫酸ソーダ溶液とを混合することによって調製された。この接着剤を、二片の高密度化炭化シリコン成形片の切断面と、マスキングテープによって形成された隙間を注入した。この接着剤を室温で24時間自然乾燥した。過剰の接着剤を上表面から除去して、接合部の接着剤の上表面の高さを二成形片の上表面と同じに揃えた。この不完全接着された成形片を黒鉛板から取り除き、前述のものと同一フルフリルアルコール樹脂溶液に浸漬した。得られた結着片全体を250℃で4時間キュアして樹脂をキュアし、かつ炭素

化した。

得られた結着片の重量の約60%に相当する28メッシュのシリコン金属の所定量を、製品片の上面上に水平に積み上げた。この結着片を誘導炉に入れ、窒素気流中で約2070℃に加熱し、次にこの温度に保持した。その後、結着片を室温まで放冷した。

寸法1/8インチ×1/8インチ×1インチ(0.32cm×0.32cm×2.5cm)の試験用棒を仕上り片から切断採取した。このとき新たに形成された接合部が各試験用棒のほぼ中央に位置するようにした。8本の試験用棒をインストロン(Instron)試験機で、3点-1インチ(2.5cm)間隔屈曲リソグを用いて交差屈曲させて破断した。破断の平均モジュラスは41.165psi(28.8Kg/cm²)であった。何れの場合も破断は試験用棒の母体で発成し、接合部では発生しなかった。

本発明の好ましい実施態様の上述の説明は、本発明を如何なる意味でも制限するものではないということを理解すべきである。本明細書、特許請

特開昭55-3384(2)

求の範囲の記載の範囲内における各種改変は当業者にとって明瞭であり、例えば高密度化された炭化シリコン部材をその接合部において炭素を含まない炭化シリコン接着剤を用いて本発明により接着し、次にこれを昇温された温度で焼成し、接着剤を多少焼結させてもよい。次に炭素又は炭素化可能な物質を、前記接合部に導入し、そしてシリコン変成してもよい。

特許出願人

ノートンカンパニー

特許出願代理人

弁理士 青木 朗
弁理士 西 館 和 之
弁理士 山 口 昭 之